

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-339973

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/113  
G03G 15/08

(21)Application number : 09-149258

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.1997

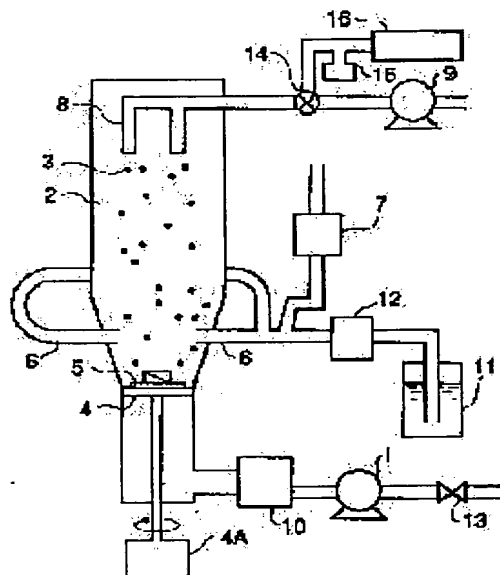
(72)Inventor : YAMAMOTO YASUO  
AGATA TAKESHI  
YANAGIDA KAZUHIKO  
KIN ISHI

## (54) PRODUCTION OF CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY, CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY, ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing carrier for electrophotography having a uniform resin coating layer with good productive efficiency and producing the carrier making the life of developer long.

**SOLUTION:** Magnetic particles are sheared/stirred by a stirring blade 5 and coated with resin solution for coating 11 by spraying the solution 11 to the surfaces of the magnetic particles from a spray nozzle 6 while the magnetic particles are suspending and flowing. At least one or more nozzles 6 are arranged and air pressure supplied to the nozzle 6 is 1.5 to 5.0 kg/cm<sup>2</sup>, and the supply liquid speed of the solution 11 to the nozzle 6 per each is 30 ml/min. The carrier for electrophotography is produced by satisfying an expression  $Bp-70 \leq T1 \leq Bp-30$  assuming that the atmospheric temperature (° C) of a producing device (fluidizing head chamber) 2 is T1 and the boiling point (° C) of the principal solvent of the solution 11 is Bp, and forming the uniform resin coating film on the surfaces of the magnetic particles through a pressure reducing and drying stage.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-339973

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>G 0 3 G 9/113  
15/08

識別記号

5 0 7

F I

G 0 3 G 9/10  
15/08

3 5 1

5 0 7 X

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-149258

(22) 出願日

平成9年(1997)6月6日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 山本 保夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス 株式会社内

(72) 発明者 阿形 岳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス 株式会社内

(72) 発明者 柳田 和彦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス 株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

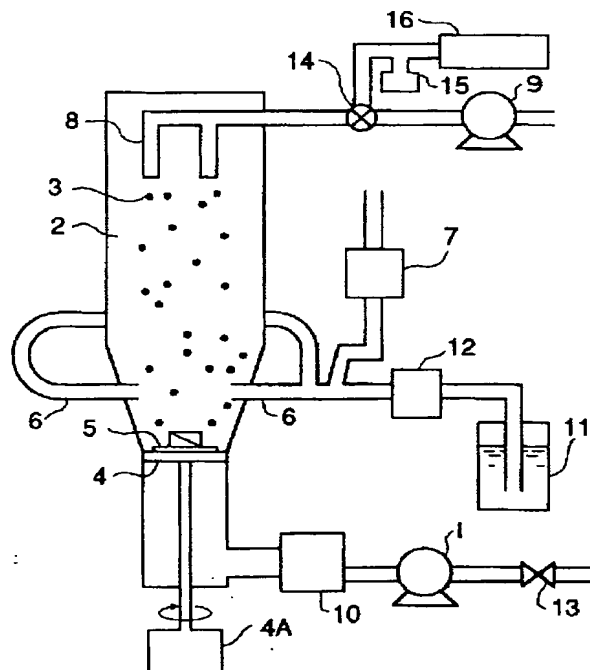
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリアの製造方法、電子写真用キャリア、静電潜像現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 均一な樹脂被覆層を有する電子写真用キャリアを生産効率よく製造でき、しかも現像剤の寿命が長い電子写真用キャリアを製造する方法を提供する。

【解決手段】 攪拌羽根5により磁性粒子に剪断/攪拌を加え、且つ浮遊流動させながら磁性粒子の表面に噴霧ノズル6から被覆用樹脂溶液11を噴霧させて被覆する。噴霧ノズル6は、少なくとも1つ以上配置されており、この噴霧ノズル6に供給される空気圧が1.5～5.0 kg/cm<sup>2</sup>、一つ当たりの噴霧ノズル6への被覆用樹脂溶液11の供給液速度が30 ml/minであり、かつ、製造装置(流動化ヘッド室)2の雰囲気温度(°C)をT<sub>1</sub>、被覆用樹脂溶液11の主溶媒の沸点(°C)をBpとしたとき、下記式(1)を満足し、ついで減圧乾燥工程を経て磁性粒子の表面に均一な樹脂被膜を形成した電子写真用キャリアを製造する。 Bp - 70 ≤ T<sub>1</sub> ≤ Bp - 30 式(1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 攪拌部材により磁性粒子に剪断／攪拌を加え、且つ浮遊流動させながら磁性粒子の表面に噴霧ノズルから被覆用樹脂溶液を噴霧させて被覆する電子写真用キャリアの製造方法において、噴霧ノズルが少なくとも1つ以上配置されており、該噴霧ノズルに供給される空気圧が $1.5 \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2$ 、一つ当たりの噴 \*

$$Bp - 7.0 \leq T_1 \leq Bp - 3.0$$

【請求項2】 被覆用樹脂溶液が、導電粉粒子を分散してなることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用キャリアの製造方法。 10

【請求項3】 磁性粒子の平均粒子径が、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電子写真用キャリアの製造方法。

【請求項4】 被覆層の平均厚みが、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の電子写真用キャリアの製造方法。

【請求項5】 導電粉粒子の平均粒子径が、 $10$ 乃至 $500 \text{ nm}$ 範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の電子写真用キャリアの製造方法。 20

【請求項6】 導電粉粒子が、被覆層に対して3乃至50体積％である請求項2に記載の電子写真用キャリアの製造方法。

【請求項7】 減圧度が、 $6.6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下である請求項1に記載の電子写真用キャリアの製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7の記載の何れかの方法で得られたことを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項9】 キャリアが磁気ブラシの状態で $10^4 \text{ V/cm}$ の電界下における動的電気抵抗が $10^0 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項8に記載の電子写真用キャリア。 30

【請求項10】 トナー粒子とキャリア粒子とからなる静電潜像現像剤において、該キャリア粒子が請求項8に記載のキャリア粒子であることを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項11】 潜像担持体に潜像を形成する手段と、該潜像を現像剤を用いて現像する工程と、現像されたトナー像を転写体に転写する工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する工程と、を有する画像形成方法において、該現像剤として請求項10に記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トナーと混合して静電荷像現像剤を構成する電子写真用キャリアの製造方法、この方法で得られた電子写真用キャリア、この電子写真用キャリアを用いる静電潜像現像剤、この静電潜像現像剤を用いる画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】静電荷像を現像するために、従来よりト 50

\* 霧ノズルへの被覆用樹脂溶液の供給液速度が $30 \text{ ml/min}$ であり、かつ、製造装置内の雰囲気温度( $^{\circ}\text{C}$ )を $T_1$ 、被覆用樹脂溶液の主溶媒の沸点( $^{\circ}\text{C}$ )を $Bp$ としたとき、下記式(1)を満足し、ついで減圧乾燥工程を経て電子写真用キャリアを製造することを特徴とする電子写真用キャリアの製造方法。

## 式(1)

ナーとキャリアとが混合された二成分現像剤が用いられている。この二成分現像剤に使用されるキャリアとしては、トナーのフィルミングを防止し、耐久性を向上させる目的、及び、キャリアコアの電気的特性を打ち消す等の目的で、樹脂層が表面に被覆されたキャリアが使用されている。このような樹脂被覆キャリアの製造方法としては、流動床コーティング装置を用いてキャリア表面に樹脂液を被覆する方法が一般に良く知られている。

【0003】例えば、特開昭58-202457号公報においては、流動化ベッド法によりキャリア芯材を浮遊させながらコート液を噴霧し、高温にて乾燥後、再びコート液の噴霧と乾燥を繰り返してキャリアを製造する方法が提案されている。また、特開昭62-153962号においては、キャリア芯材を浮遊流動、又は、流動させながらコート液をスプレーあるいは浸漬し、剪断力を加えながらキャリア芯材に被覆層を形成させる方法が提案されている。

【0004】また、特開平3-140969号公報においては、流動床コーティング装置の吸気温度とキャリアに被覆される被覆樹脂液の樹脂濃度を制御して被覆する方法が提案されている。また、特開平5-216284号公報及び、特開平5-216285号公報においては、流動床コーティング装置の流動床内の雰囲気温度を制御しつつ間欠的に樹脂液をスプレーする方法や、流動床内の雰囲気温度と流動エア量を制御してスプレーを行う方法が提案されている。

【0005】一方、真空脱気装置を装備したニーダーを使用して、ニーダー内にコーティング液とキャリア芯材を入れてキャリア芯材をコーティング液に浸漬し、剪断力を加えながら、溶媒を蒸発させ、混合、または、混練、破碎工程を得て樹脂被覆キャリアを製造する方法も一般に良く知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、流動床を形成させながらスプレーコーティングする際には、スプレー状態や流動床の形成状態によっては、キャリア粒子の造粒が生じたり、あるいはスプレー時に被覆樹脂がキャリア芯材に付着せずに単独で樹脂粉を生成してしまうという問題がある。尚、こうした傾向は、コーティング液中の樹脂固形分が高い程、また、装置内の雰囲気温度が高い程顕著になる。また、上記で提案されている各種の方法では、キャリア芯材にある程度樹脂が被覆され

た状態とすることはいずれも可能であるが、キャリア芯材が殆ど露出することがない様な表面性が均一な樹脂被覆層を形成することは困難であった。更に、たとえ被覆状態が良好であっても、得られるキャリアは造粒化し、一つ一つ分離した被覆後のキャリアの収率が低くなる傾向にあった。

【0007】更に、特開平6-138710号公報、及び、特開平7-301957号公報における方法は、溶媒の充分な乾燥ができず、被覆樹脂中に残留溶媒が残存するために、現像剤の寿命を短命にするという問題があった。

【0008】従って、本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決し、キャリア粒子の造粒がなく、被覆樹脂粒子の生成が無く、均一な樹脂被覆層を有する電子写真用キャリアの生産効率のよい、且つ、現像剤の寿命の長い電子写真用キャリアの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の従来

$$B_p - 70 \leq T_1 \leq B_p - 30$$

【0011】被覆用樹脂溶液は、導電粉粒子を含有し、この導電粉粒子は10乃至500nmの範囲にあり、導電粉粒子が0.3~10 $\mu$ mの厚みの樹脂被覆層に対して3乃至50体積%含有されていることが望ましい。また、磁性粒子の平均粒子径は10~80 $\mu$ mの範囲にあることが望ましい。減圧乾燥工程では、6.6 $\times 10^7$  Pa以下に調整されることが望ましい。

【0012】また、本発明の電子写真用キャリアは、上記の電子写真用キャリアの製造方法で得られ、磁気ブラシの状態で10<sup>4</sup> V/cmの電界下における動的電気抵抗が10<sup>0</sup>~10<sup>12</sup>  $\Omega \cdot \text{cm}$ である。さらに本発明の静電潜像用現像剤は、上記の電子写真用キャリア粒子とトナー粒子とからなる。

【0013】また、本発明の画像形成方法は、潜像担持体に潜像を形成する手段と、該潜像を現像剤を用いて現像する工程と、現像されたトナー像を転写体に転写する工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する工程と、を有する画像形成方法において、該現像剤として上記の静電潜像用現像剤を用いることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の電子写真用キャリアの製造方法における磁性粒子としては、公知の鉄粉、フェライト、マグネタイト、磁性粉分散型樹脂粒子等が挙げられる。鉄粉、フェライト、マグネタイト等の磁性粒子は、平均粒子径は10~100 $\mu$ m、好ましくは10~80 $\mu$ mが望ましい。

【0015】磁性粉分散型樹脂粒子は、鉄粉、フェライト、マグネタイト等の磁性粉末を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に分散させたものである。磁性粉分散型樹脂粒

\* 来技術の問題点を解決するために、鋭意研究した結果、流動床を用いるキャリアの被覆の際に、流動床の形成状態と被覆樹脂溶液のスプレー状態とを所定の範囲内に設定することにより、更に、減圧乾燥工程を有することによって、上記の目的が達成されることを見出し本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、攪拌部材により磁性粒子に剪断/攪拌を加え、且つ浮遊流動させながら磁性粒子の表面に噴霧ノズルから被覆用樹脂溶液を噴霧させて被覆する電子写真用キャリアの製造方法において、噴霧ノズルが少なくとも1つ以上配置されており、該噴霧ノズルに供給される空気圧が1.5~5.0 kg/cm<sup>2</sup>、一つ当たりの噴霧ノズルへの被覆用樹脂溶液の供給液速度が30 ml/minであり、かつ、製造装置内の雰囲気温度をT<sub>1</sub>、被覆用樹脂溶液の主溶媒の沸点をB<sub>p</sub>としたとき、下記式(1)を満足し、ついで減圧乾燥工程を経て電子写真用キャリアを製造することを特徴とする電子写真用キャリアの製造方法である。

式(1)

子を構成する記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を具体的に例示すると、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等を挙げることができる。磁性粉分散型樹脂粒子を製造するために使用される磁性粉末の粒径は、0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.05~5 $\mu$ mの範囲が適しており、磁性粉分散型樹脂粒子の平均粒子径は、上記の鉄粉、フェライト、マグネタイト等の磁性粒子の場合と同じ10~100 $\mu$ m、好ましくは10~80 $\mu$ mの範囲が適している。

【0016】本発明の電子写真用キャリアは、上記した磁性粒子の表面に被覆用樹脂溶液を噴霧して磁性粒子の表面に樹脂被覆層を形成するものであり、この樹脂被覆層を形成するための樹脂としては、電子写真用キャリアの分野で一般的に知られている熱可塑性の樹脂をいづれも使用することができる。樹脂被覆層を形成する樹脂としては、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトンのようなポリビニル系樹脂並びにポリビニリデン系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂及びその変性品；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン及びポリクロロトリフルオロエチレンのようなフッ素樹脂；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；尿素-ホルムアルデヒド樹脂のようなアミノ樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で使

用してもよいし、複数の樹脂を混合して使用してもよい。更に、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。

【0017】被覆用樹脂溶液には、導電粉粒子が分散されていることが望ましく、この導電粉粒子は、抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で平均粒径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ のものが好ましい。導電粉粒子の具体例をあげると、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化鉄、チタンブラック等がある。導電粉粒子の含有量は、磁性粒子の表面に形成される樹脂被覆層中に $3 \sim 50$ 体積%、好ましくは $5 \sim 30$ 体積%となるように、被覆用樹脂溶液に配合される。導電粉粒子の樹脂被覆層における含有量が3体積%より少ないと樹脂被覆層の抵抗は所望の値まで下がらず、50体積%より多いと樹脂被覆層が脆くなりやすく、また、被覆用樹脂溶液を製造する際に、導電粉粒子の分散及び分散安定が困難となる。

【0018】被覆用樹脂溶液に使用される溶媒としては、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、テトラヒドロフラン等などが挙げられるが、使用する樹脂を溶解させるものであればいずれでも良く公知なものを使用することができる。また、これらの溶媒は、単独あるいは併用して使用してもよい。被覆用樹脂溶液における樹脂固形分濃度は、20重量%以下が好ましい。より好ましくは、 $3 \sim 10$ 重量%が好ましい。

【0019】磁性粒子に被覆用樹脂溶液を噴霧した後、減圧乾燥工程を経て製造される電子写真用キャリアにおける樹脂被覆層の厚みは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。樹脂被覆層の厚みが $0.3 \mu\text{m}$ より小さいと磁性粒子の表面に均一な樹脂被覆層を形成することが困難であり、一部磁性粒子の露出面が存在し、この露出面を介した電荷の移動が起きて画像欠陥が発生しやすい。また、樹脂被覆層の厚みが $10 \mu\text{m}$ より大きいと、キャリア粒子（磁性粒子の表面の樹脂層が形成された粒子）同士の造粒がはげしく発生し、均一なキャリア粒子を収率よく製造することが難しい。

【0020】図1は、本発明の電子写真用キャリアの製造方法を実施するための流動床スプレーコーティング装置の概念図である。図1に示す流動床スプレーコーティング装置において、給気ブロー1により供給された空気は、ヒーター10で加熱された後に、多孔性の回転ディスク4の下側より供給されて、流動化ベッド室2内の磁性粒子3を浮遊流動させる。また、流動化ベッド室2の下部に設置された回転ディスク4上に攪拌部材としての攪拌羽根5が配置されており、この攪拌羽根5と回転ディスク4は駆動部4Aを介して回転するようになっており、これによって流動化ベッド室2内の磁性粒子3は旋回しながら、浮遊流動する。また、攪拌羽根の形状は、機能として粒子に回転剪断がかかる構造であればよい。

【0021】一方、流動化ベッド室2内の側壁部には、

噴霧ノズル6が流動化ベッド室2の中心部に向かって半径方向に複数本（図では2本）設置されており、被覆用樹脂溶液11は、ポンプ12により圧縮空気7と共に流動化ベッド室2の壁面に設置されたそれぞれの噴霧ノズル6に送られる。

【0022】噴霧ノズル6からスプレーされた被覆用樹脂溶液11は、磁性粒子3の表面に付着し、乾燥しながら被覆膜を形成する。流動化ベッド室2に送り込まれた空気及びスプレーされた被覆用樹脂溶液11の溶媒の揮発分は、排気ブロー9にひかれて上部のバグフィルタ8を通過して外部へと排出され、溶媒回収装置15に回収される。

【0023】本発明では上記の様な流動床スプレーコーティング装置を使用することによって、磁性粒子3に剪断応力を加えつつ、流動化ベッド室2の底部からの送風により磁性粒子3を浮遊流動させた状態で、流動化ベッド室2壁面に配置されている噴霧ノズル6から被覆用樹脂溶液11をスプレーして磁性粒子の表面に樹脂を被覆する。

【0024】本発明の電子写真用キャリアの製造方法においては、磁性粒子の表面に樹脂を被覆する際のスプレー条件を、噴霧ノズル6に供給される空気圧が $1.5 \text{ kg} \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2$ 、且つ一つ当たりの噴霧ノズル6への被覆用樹脂溶液の供給液速度が $30 \text{ ml/min}$ 以下とする。この場合、噴霧ノズル6は、少なくとも1以上配置されていることが必要であり、複数本の噴霧ノズル6の場合、各々の噴霧ノズル6における空気圧、被覆用樹脂溶液の供給速度は、それぞれ異なってもよいが、いずれの噴霧ノズル6も空気圧が $1.5 \text{ kg} \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にあり、かつ被覆用樹脂溶液の供給液速度が $30 \text{ ml/min}$ 以下の範囲にあることが必要である。

【0025】各々の噴霧ノズル6における空気圧が $1.5 \text{ kg}$ 未満の場合は、液を霧状に細かく噴霧することが不良となり、樹脂被覆された磁性粒子（キャリア粒子）同士の造粒を生じる。一方、各々の噴霧ノズル6における空気圧が $5.0 \text{ kg/cm}^2$ を越えると磁性粒子への液の付着が不安定となり、噴霧ノズル6から供給される被覆用樹脂溶液からなる樹脂粒子の発生を促進させてしまう。一方、被覆用樹脂溶液の供給液速度が $30 \text{ ml/min}$ を越えると、被覆用樹脂の供給量過剰となり、キャリア粒子の造粒を生じる。

【0026】攪拌羽根5は流動化ベッド室2内に配置されており、この羽根羽根5の周速を $1 \text{ m/sec} \sim 5 \text{ m/sec}$ の早さで回転させることにより、表面に樹脂が被覆された磁性粒子3に剪断応力が作用し、キャリア粒子の造粒が防止される。攪拌羽根5の形状としては、羽根が予め所定の角度を有しており、回転した際に、磁性粒子3を上方に舞い上げる力と磁性粒子に対して適度の剪断応力の働く形状のものが好ましく使用される。

【0027】また、本発明で使用する流動床スプレーコーティング装置においては、噴霧ノズル6が流動化ベッド室2の壁面に少なくとも1個、望ましくは複数個配置されていることが重要である。即ち、磁性粒子の加速度が早く、キャリア粒子同志の凝集を防止、または、剪断による解砕を効果的に行うことができる。 \*

$$B_p - 70 \leq T_1 \leq B_p - 30$$

【0029】ここで、製造装置内の雰囲気温度(°C)  $T_1$  は、流動ベッド2内の雰囲気温度を指すが、この流動化ベッド2の雰囲気温度は、給気ブロー1により供給され、ヒーター10で加熱された空気のとほぼ同じ温度とみて差し支えないので、この空気のとほぼ同じ温度をもって製造装置内の雰囲気温度  $T_1$  とすることができる。また、被覆用樹脂溶液の主溶媒の沸点(°C)  $B_p$  は、被覆用樹脂溶液を構成する溶媒が1種の場合、その溶媒の沸点であり、被覆用樹脂溶液を構成する溶媒が2種以上の場合、複数の溶媒中の最も量的に多い溶媒の沸点を意味する。

【0030】 $T_1$  (°C) が  $B_p - 70$  (°C) 未満の場合、被覆用樹脂溶液の乾燥スピードが遅いため、キャリア粒子同志の凝集/造粒が発生する。一方、 $T_1$  (°C) が  $B_p - 30$  (°C) より高いと、被覆用樹脂溶液の乾燥スピードが早いため、被覆用樹脂溶液による樹脂粒子の発生を促進させてしまう。流動化ベッド2に導入される空気の風量は、排気ブロー9、および給気ブロー1の空気量の調節で、ある程度制御することができる。給気ブロー1の場合、空気量の調節は、空気量調整弁13の開閉を調節することによって行われる。

【0031】次に磁性粒子の表面に被覆用樹脂溶液が付着したキャリアは、減圧乾燥工程を経て減圧乾燥される。減圧乾燥工程は、図1に示す流動床スプレーコーティング装置において、バッチ式で行うことができる。この場合、給気ブロー1の空気量を抑え、切換弁14を介して真空ポンプ16側に切り換えて流動床スプレーコーティング装置の流動化ベッド室2内を所定量の磁性粒子毎に減圧し、かつ乾燥して所定量のキャリア粒子を得ることができる。また、図1に示す流動床スプレーコーティング装置とは別に設けた開閉弁付きの断続的な密閉可能な装置内において、減圧乾燥を行うこともできる。この開閉弁付きの断続的な密閉可能な装置としては、ロータリーキルンに真空ポンプ、開閉弁を接続させたものや、バッチ式の混合攪拌装置に真空ポンプ、開閉弁を接続させたものが使用される。

【0032】減圧乾燥工程における乾燥温度としては、被覆用樹脂溶液に使用した有機溶媒の蒸発温度と減圧度の関係より、決定されるが、被覆用樹脂溶液に使用した樹脂のガラス転移点温度( $T_g$ ) 未満が良く、減圧度としては  $6.6 \times 10^7$  Pa 以下、より望ましくは、 $1.3 \times 10^7$  Pa ~  $1.3 \times 10^4$  Pa 範囲が好ましい。減圧乾燥工程における乾燥温度が被覆用樹脂溶液に使用

\* 【0028】次に本発明の電子写真用キャリアの製造方法においては、更に製造装置内の雰囲気温度(°C)を  $T_1$ 、被覆用樹脂溶液の主溶媒の沸点(°C)を  $B_p$  としたとき、下記式(1)を満足し、ついで減圧乾燥工程を有する。

## 式(1)

した樹脂の  $T_g$  より高いとキャリア粒子同志が造粒してしまう。 $T_g$  は、示差熱分析(DSC)法により求める方法であり、ここでは、 $20^\circ \text{C}/\text{min}$  の昇温速度で測定したときの吸熱ピークの値を取るものとする。

【0033】なお、磁性粒子表面に被覆樹脂層が形成された粒子(キャリア粒子)、磁性粒子表面に被覆樹脂層が形成された後、減圧乾燥された粒子(キャリア粒子)には、キャリア粒子同志による造粒したもの(造粒物)、被覆樹脂層により形成された粒子トナー(樹脂粒子)等が混在するため、これらの混在物を除去する必要がある。この方法には、形成された粒子を篩で篩い、適当な粒度に調整することが必要である。篩の目開きサイズは、使用した磁性粒子のサイズの前後のものを使用し、可能な限り、造粒物、樹脂粒子を取り除くことが望ましい。

【0034】本発明の電子写真用キャリアを製造する装置の例としては、例えば、スパイラフロー(フロイント産業(株)製)、マルチブックス(株)パウレック製)等を用いることができる。更に、これらにノズル形状、数を所望に合わせて改造したものを用いることができる。

【0035】上記の方法で得られる本発明の電子写真用キャリア(磁性粒子表面に樹脂被覆層を有する)は、磁気ブラシの状態で  $10^4 \text{ V}/\text{cm}$  の電界下における動的電気抵抗が  $10^0 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  であることが望ましい。この動的電気抵抗は、現像剤担持体近傍に配置された平板電極と現像剤担持体との間にキャリアを充填して磁気ブラシを形成し、前記電圧を印加した時に流れる電流、及び  $\log J \propto \sqrt{E}$  の関係から求める。ここで、 $E$  は印加電界、 $J$  は電流密度をそれぞれ示す。キャリアの電気抵抗が低すぎて  $10^3 \text{ V}/\text{cm}$  以上の高電界では電気抵抗を測定できない場合には先の関係式から実際の測定に用いられた電界での電気抵抗を  $10^4 \text{ V}/\text{cm}$  の電界での電気抵抗に換算することによって求められる。

【0036】コピー画質の高画質化、安定化向上のためには、樹脂被覆層の電気抵抗を均一とし、キャリア表面全体については、被覆樹脂欠陥を可能な限り無くすように表面制御する必要がある。また、コピー画質の高画質化、再現安定性からキャリアが磁気ブラシの状態で  $10^4 \text{ V}/\text{cm}$  の電界下における動的電気抵抗が  $10^0 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  である必要がある。 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$  より低い場合、ブラシマークが激しく発生し、ソリッド画像に筋が入った状態となり、画質劣化が著しい。一

方、 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると、キャリア表面に電荷が蓄積されやすくなり、コピー用紙ヘトナーと一緒に現像されてしまい画像欠陥を発生する。

【0037】本発明の電子写真用キャリアと混合し、現像剤として構成されるトナーは、従来公知のものが使用される。キャリアと共に使用されるトナーは結着樹脂及び着色剤を含み、結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体又は共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。 \*

#### <被覆用樹脂溶液-1>

樹脂-1 (St/MMA共重合体 (モル比: 60/40: Mw 42,000, Tg 70°C))	7重量部
トルエン	100重量部
酸化スズ (平均粒子径: 0.1 $\mu\text{m}$ )	30重量部
ガラスビーズ (平均粒子径: 1 mm)	200重量部

をサンドミル装置に入れ、導電粉を充分均一に分散させた後、篩にあげ、ガラスビーズのみ取り出し、被覆用樹脂溶液-1を調整した。

【0041】<被覆用樹脂溶液-2>被覆用樹脂溶液-1の調整方法の酸化スズ (平均粒子径: 0.1  $\mu\text{m}$ ) をカーボンブラック [VXC-72 (キャボット製)、平均粒子径: 20 nm]: 0.7重量部に変更した他は、被覆用樹脂溶液-1の場合と同様にして、被覆用樹脂溶液-2を調整した。

【0042】<被覆用樹脂溶液-3>被覆用樹脂溶液-2のカーボンブラック [VXC-72 (キャボット製)、平均粒子径: 20 nm] 0.7重量部を2重量部に変更した他は被覆用樹脂溶液-2と同様にして、被覆用樹脂溶液-3を調整した。

【0043】これらの被覆用樹脂溶液を用いて表1に示

\*【0038】また、着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ビグメント・レッド48:1、C. I. ビグメント・レッド122、C. I. ビグメント・レッド57:1、C. I. ビグメント・イエロー97、C. I. ビグメント・イエロー13、C. I. ビグメント・イエロー180、C. I. ビグメント・イエロー185、C. I. ビグメント・ブルー15:1、C. I. ビグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。トナーには所望により公知の帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0039】更に本発明の画像形成方法は、上記した方法で得られる電子写真用キャリアとトナーとからなる静電潜像用現像剤を用いて潜像担持体に潜像を形成する手段と、該潜像を現像剤を用いて現像する工程と、現像されたトナー像を転写体に転写する工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する工程と、を有する画像形成方法において、該現像剤として上記した方法で得られる電子写真用キャリアとトナーとからなる静電潜像用現像剤を用いるものである。

#### 【0040】

#### 【実施例】

それぞれの磁性粒子 (キャリアコア: いずれもフェライトである。) に対して、表1に記載の条件 (噴霧ノズル空気圧、被覆用樹脂溶液の供給速度、装置内温度、減圧乾燥条件) で磁性粒子の表面に樹脂層を形成したキャリアを作製した。得られたキャリアの被覆樹脂層 (コート膜) の厚み、キャリア抵抗、造粒状態等、溶媒臭等について評価した。なお、被覆層の厚みの評価方法は、被覆キャリア数mgを包埋材約2g (硬化型の接着剤など: 例: エポキシ系) で固め、一夜室温で固化させる。これを適当なサイズにナイフで成形し、研磨剤を使用し、ゆっくり、数回、研磨、洗浄を施し、この研磨面を反射型電子顕微鏡で観察し、コート層の層厚を数点計測し、平均を算出した。

【0044】結果を表1に示す。

【表1】



	キャリア コート膜 厚み ( $\mu\text{m}$ )	スプレ- ノズル 空気圧 $\text{kg}/\text{cm}^2$	スプレ- ノズル 枚数	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	分散液	液供給速 度 $\text{ml}/\text{min}$	装置内温 度 $^{\circ}\text{C}$	減圧乾燥条件		キャリア ア抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	造粒状 態/等	溶媒臭
								減圧度 $\times 10^5 (\text{Pa})$	温度			
実施例-1	MX030A (富士電気化学)	1	2	50	-1	10	45	26.66	60	$3 \times 10^4$	造粒存在割合少ない	殆ど無い。
実施例-2	F300 (バウダ・テック)	2	5	50	-2	25	60	6.66	50	$4 \times 10^{11}$	$\uparrow$	$\uparrow$
実施例-3	MRC-2952 (戸田工業)	2	2	40	-1	5	50	1.33	50	$1 \times 10^6$	$\uparrow$	$\uparrow$
実施例-4	EFC-36 (バウダ・テック)	3	3	30	-2	15	70	200	60	$6 \times 10^{10}$	$\uparrow$	$\uparrow$
実施例-5	MX030A (富士電気化学)	2	1.6	50	-1	20	80	66.66	60	$3 \times 10^4$	$\uparrow$	$\uparrow$
比較例-1	MX030A (富士電気化学)	1	2	50	-3	20	95	-	-	$1 \times 10^2$	造粒存在割合多い/白粉あり	あり
比較例-2	F300 (バウダ・テック)	2	6	50	-2	25	45	400	80	$2 \times 10^{11}$	乾燥工程で固まる。	殆ど無い
比較例-3	F300 (バウダ・テック)	2	5	50	-1	30	30	-	-	$1.5 \times 10^6$	造粒存在割合多い/白粉あり	あり

【0045】＜現像剤の作製／評価方法＞実施例及び比較例で得られたそれぞれのキャリアを富士ゼロックス（株）製A-Color635用のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナー6重量部とそれぞれ混合して各色の現像剤を作製し、富士ゼロックス

（株）製A-Color635に入れ、各色のソリッド像をコピーして画像の評価を実施した。

【0046】画像の評価は、初期のコピー画像と2万枚後のそれと比較して、著しく悪化しているものを×とした。劣化程度として、初期画像濃度と、二万枚後のコピ

—画像濃度の差が0.2未満のものを○とした。結果を表2に示す。

【表2】

	2万枚コ ピ-後画 像濃度	2万枚コ ピ-後ブ ラシマ- ク	2万枚コ ピ-後 キャリ アオー バー
実施例-1	○	目立たない	なし
実施例-2	○	↑	なし
実施例-3	○	↑	なし
実施例-4	○	↑	なし
実施例-5	○	↑	なし
比較例-1	×	↑	あり
比較例-2	未評価	未評価	未評価
比較例-3	×	↑	あり

【0047】

【発明の効果】本発明の方法で得られる電子写真用キャリアは、キャリア粒子の造粒がなく、被覆樹脂粒子の生成がなく、均一な樹脂被覆層を有し、このキャリア粒子を有する静電潜像用現像剤を用いると、ブラシマークや\*

\*キャリアオーバー等の画像欠陥がない高品位の画像を長期にわたって提供することができる。

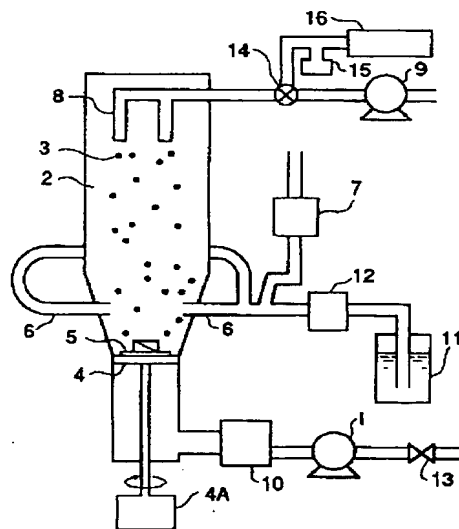
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真用キャリアを製造するための電子写真用キャリア製造装置の好ましい一実施の形態を示す概略的構成図である。

【符号の説明】

- 1 給気ブロワー
- 2 流動化ベッド
- 10 3 磁性粒子
- 4 回転ディスク
- 5 回転羽根
- 6 噴霧ノズル
- 7 圧縮空気
- 8 バグフィルター
- 9 排気ブロワー
- 10 ヒーター
- 11 被覆用樹脂溶液
- 12 ポンプ
- 20 13 空気量調整弁
- 14 切換弁
- 15 溶媒回収装置
- 16 真空ポンプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 金 石

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス 株式会社内